

534, 351

Rec'd PCT/PTO 09 MAY 2005

(12)特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関  
国際事務局

10/534351

(43) 国際公開日  
2004 年 5 月 21 日 (21.05.2004)

PCT

(10) 国際公開番号  
WO 2004/042811 A1

(51) 国際特許分類: H01L 21/304, C11D 7/36

(KATO, Takehisa) [JP/JP]; 〒350-1101 埼玉県 川越市 大字的場 1 6 3 3 Saitama (JP).

(21) 国際出願番号: PCT/JP2003/014183

(22) 国際出願日: 2003 年 11 月 7 日 (07.11.2003)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:  
特願2002-324853 2002 年 11 月 8 日 (08.11.2002) JP(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 和光純  
薬工業株式会社 (WAKO PURE CHEMICAL INDUS-  
TRIES, LTD.) [JP/JP]; 〒540-8605 大阪府 大阪市中央  
区 道修町三丁目 1 番 2 号 Osaka (JP).(81) 指定国 (国内): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB,  
BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK,  
DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU,  
ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS,  
LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NI,  
NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG,  
SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ,  
VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.(84) 指定国 (広域): ARIPO 特許 (GH, GM, KE, LS, MW, MZ,  
SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア特許 (AM,  
AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ特許  
(AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB,  
GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR),  
OAPI 特許 (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW,  
ML, MR, NE, SN, TD, TG).

(72) 発明者: および

(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 林田 一良  
(HAYASHIDA, Ichiro) [JP/JP]; 〒350-1101 埼玉県  
川越市 大字的場 1 6 3 3 Saitama (JP). 水田 浩  
徳 (MIZUTA, Hironori) [JP/JP]; 〒350-1101 埼玉県  
川越市 大字的場 1 6 3 3 Saitama (JP). 加藤 岳久

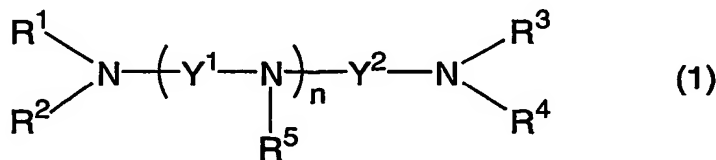
添付公開書類:

— 国際調査報告書

2 文字コード及び他の略語については、定期発行される  
各 PCT ガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語  
のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: CLEANING COMPOSITION AND METHOD OF CLEANING THEREWITH

(54) 発明の名称: 洗浄液及びそれを用いた洗浄方法

(57) Abstract: A cleaning liquid for semicon-  
ductor substrates furnished or not furnished with  
metal wiring, comprising a chelating agent of  
the general formula: (1) (wherein each of Y<sup>1</sup> and  
Y<sup>2</sup> represents a lower alkylene; n is an integer of  
0 to 4; and at least four of R<sup>1</sup> to R<sup>4</sup> and n R<sup>5</sup>s rep-  
resent alkyls having phosphonate groups while  
the rest represent alkyls) or a salt thereof, an al-kali compound and pure water, which cleaning liquid has a pH value of 8 to 13; and a method of cleaning therewith. These cleaning  
liquid and method enable efficiently removing impurities derived from various metals and minute particles occurring on semicon-  
ductor substrate surfaces without such problems that particles present on substrate surfaces are gelled to cause removal thereof to  
be difficult and that semiconductor substrate surfaces are likely to suffer surface roughening, even when employed after the step of  
applying an alkali polishing agent or alkali etching liquid.

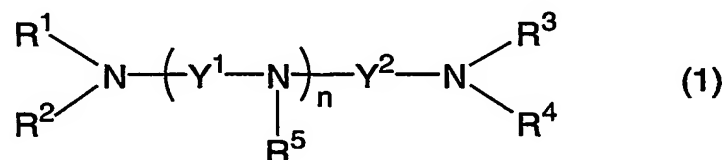
[続葉有]

WO 2004/042811 A1



## (57) 要約:

本発明は、下記一般式（１）



（式中の $Y^1$  及び $Y^2$  は低級アルキレン基を示し、 $n$  は 0 ～ 4 の整数を示し、 $R^1 \sim R^4$  と  $n$  個の  $R^5$  の内少なくとも 4 個はホスホン酸基を有するアルキル基を示すとともに残りはアルキル基を示す。）で示されるキレート剤又はその塩、アルカリ化合物及び純水の各成分を含有し且つ pH が 8 ～ 13 である、金属配線が施されていてもよい半導体基板用洗浄液及びこれを用いた洗浄方法に関するものであり、アルカリ性の研磨剤やアルカリ性エッチング液を用いる工程の後に用いても、基板表面上のパーティクルがゲル化して除去し難くなったり、半導体基板表面に面荒れが発生し易くなる等の問題を生じさせることなく、半導体基板表面上の微細粒子（パーティクル）や各種金属由来の不純物を効率よく除去し得る洗浄液及びこれを用いた半導体基板の洗浄方法を提供する。

## 明 細 書

## 洗浄液及びそれを用いた洗浄方法

## 技術分野

- 5      本発明は、研磨処理、エッチング処理、CMP処理等を施された、金属配線を有していてもよい半導体基板用の洗浄液及びこれを用いた当該半導体基板の洗浄方法に関する。

## 技術背景

- 10      半導体を作製するに当たっては、その基板となるシリコンウエーハ表面の平滑化処理、この基板の上に各種層を設ける為のエッチング処理、積層後の表面を平滑化するための処理等が繰り返し行われる。

- これらの各処理工程において半導体基板表面には、研磨用粒子等の微細粒子（パーティクル）、各種金属由来の不純物やスラリー由来の異物等  
15      が付着する。これら不純物が残存したまま半導体の製造を続行すると、最終的に得られる半導体が不適となる可能性が高くなることが知られている。

そのため、このような各種処理工程後に半導体基板表面を清浄にするための処理、いわゆる洗浄工程が実施される。

- 20      この洗浄工程において使用される洗浄液の液性（pH）は、その前の工程で使用される各種処理液のそれと同程度のものが好ましいと云われている。即ち、半導体基板表面を洗浄する際に基板表面上のpHが急激に変化すると基板表面上のパーティクルがゲル化して除去し難くなったり、半導体基板方面に面荒れが発生し易くなるのである。そのため、例  
25      えばアルカリ性の研磨剤やアルカリ性エッチング液を用いる工程の後に用いる洗浄液としてはアルカリ性のものが好ましい。

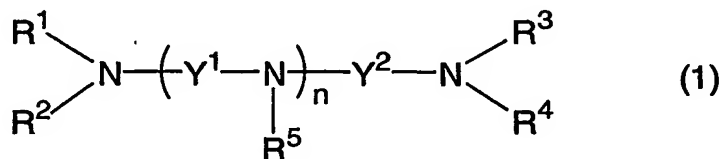
しかしながら、従来の洗浄液（例えば特開平 5-275405 号公報、国際公開第 01/071789 号パンフレット、特開平 10-072594 号公報、特開 2002-020787 号公報、特開平 11-131093 号公報、特開平 3-219000 号公報等）に開示された洗浄液等）を用いて洗浄を行った場合、半導体基板表面に付着した各種金属由来の不純物（金属そのもの、その酸化物、その水酸化物等）の除去能力が充分とは言えず、更なる改良が求められている現状である。

本発明は、上記のような従来技術に存在する問題点に着目してなされたものである。その目的とするところは、アルカリ性の研磨剤やアルカリ性エッチング液を用いる工程の後に用いても、基板表面上のパーティクルがゲル化して除去し難くなったり、半導体基板表面に面荒れが発生し易くなる等の問題を生じさせることなく、半導体基板表面上の微細粒子（パーティクル）や各種金属由来の不純物を効率よく除去し得る、アルカリ性の洗浄液を提供することにある。

#### 発明の開示

上記の目的を達成するために、本発明は以下の構成よりなる。

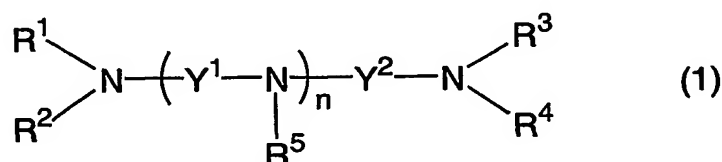
（１）下記一般式（１）で示されるキレート剤又はその塩、アルカリ化合物及び純水の各成分を含有し且つ pH が 8 ～ 13 である、金属配線が施されていてもよい半導体基板用洗浄液。



（式中の Y<sup>1</sup> 及び Y<sup>2</sup> は低級アルキレン基を示し、n は 0 ～ 4 の整数を示し、R<sup>1</sup> ～ R<sup>4</sup> と n 個の R<sup>5</sup> の内少なくとも 4 個はホスホン酸基を有するアルキル基を示すとともに残りはアルキル基を示す。）

(2)(1)の洗浄液を用い、金属配線が施されていてもよい半導体基板を洗浄することを特徴とする当該半導体基板の洗浄方法。

5 洗浄工程で用いられる洗浄用組成物には、下記一般式(1)で示されるキレート剤又はその塩、アルカリ化合物及び純水が含有されている。



(式中の $Y^1$ 及び $Y^2$ は低級アルキレン基を示し、 $n$ は0～4の整数を示し、 $R^1 \sim R^4$ と $n$ 個の $R^5$ の内少なくとも4個はホスホン酸基を有するアルキル基を示すとともに残りはアルキル基を示す。)

10 ここで、低級アルキレン基は炭素数1～4の直鎖状又は分岐状のものが好ましく、具体例としては、メチレン基、エチレン基、プロピレン基、メチルメチレン基、メチルエチレン基、エチルメチレン基、ブチレン基、メチルプロピレン基、エチルエチレン基等が挙げられる。

15 ホスホン酸基を有していてもよいアルキル基のアルキル基としては、炭素数1～4の直鎖状又は分岐状のものが好ましく、具体例としては、メチル基、エチル基、 $n$ -プロピル基、イソプロピル基、 $n$ -ブチル基、イソブチル基、 $sec$ -ブチル基、 $tert$ -ブチル基等が挙げられる。これらアルキル基が有していてもよいホスホン酸基の数は、通常1～2個であり、好ましくは1個である。

20 上記一般式(1)で示されるキレート剤又はその塩は、研磨処理、エッチング処理、CMP処理等を施された、金属配線を有していてもよい半導体基板上に付着、残存している金属不純物を捕捉し、除去するために含有される。金属不純物としては、例えば鉄(Fe)、ニッケル(Ni)、銅等の遷移金属、カルシウム(Ca)、マグネシウム(Mg)等のアルカ

リ土類金属に由来するものが挙げられ、例えばこれら金属そのもの、その水酸化物、その酸化物等である。一般式(1)で示されるキレート剤又はその塩は、これら金属と安定した錯イオンを形成することにより金属不純物を除去する。キレート剤の塩としては、リチウム塩、ナトリウム塩、カリウム塩等のアルカリ金属塩、アンモニウム塩等が挙げられる。

キレート剤又はその塩の具体例としては、エチレンジアミン四エチレンホスホン酸、エチレンジアミン四エチレンホスホン酸アンモニウム、エチレンジアミン四エチレンホスホン酸カリウム、エチレンジアミン四エチレンホスホン酸ナトリウム、エチレンジアミン四エチレンホスホン酸リチウム、エチレンジアミン四メチレンホスホン酸、エチレンジアミン四メチレンホスホン酸アンモニウム、エチレンジアミン四メチレンホスホン酸カリウム、エチレンジアミン四メチレンホスホン酸ナトリウム、エチレンジアミン四メチレンホスホン酸リチウム、ジエチレントリアミン五エチレンホスホン酸、ジエチレントリアミン五メチレンホスホン酸、ジエチレントリアミン五メチレンホスホン酸カリウム、ジエチレントリアミン五メチレンホスホン酸ナトリウム、ジエチレントリアミン五メチレンホスホン酸リチウム、トリエチレンテトラミン六エチレンホスホン酸、トリエチレンテトラミン六メチレンホスホン酸、トリエチレンテトラミン六メチレンホスホン酸アンモニウム、トリエチレンテトラミン六メチレンホスホン酸カリウム、トリエチレンテトラミン六メチレンホスホン酸ナトリウム、トリエチレンテトラミン六メチレンホスホン酸リチウム、プロパンジアミン四エチレンホスホン酸、プロパンジアミン四メチレンホスホン酸、プロパンジアミン四メチレンホスホン酸アンモニウム、プロパンジアミン四メチレンホスホン酸カリウム、プロパンジアミン四メチレンホスホン酸ナトリウム及びプロパンジアミン四メチレンホスホン酸リ

チウム等が挙げられる。これらは単独で用いてもよいし、二種以上を適宜組み合わせて用いてもよい。

これらのキレート剤又はその塩の中でも、上記一般式(1)の式中の $R^1 \sim R^4$ と $n$ 個の $R^5$ の全てがホスホン酸基を有するアルキル基であるものが、金属不純物と錯形成する能力が高いことから好ましい。また、容易に製造することができることから、上記一般式(1)の式中の $n$ は0~2の整数が好ましい。

そのため、エチレンジアミン四メチレンホスホン酸(以下、「EDTPO」と表す。以下において化合物名の後の括弧内はその略号を示す。)、エチレンジアミン四メチレンホスホン酸アンモニウム、エチレンジアミン四メチレンホスホン酸カリウム、エチレンジアミン四メチレンホスホン酸ナトリウム、エチレンジアミン四メチレンホスホン酸リチウム、ジエチレントリアミン五エチレンホスホン酸(DEPPO)、トリエチレントトラミン六エチレンホスホン酸(TETHP)、プロパンジアミン四エチレンホスホン酸(PDTMP)からなる群より選ばれる少なくとも一種がより好ましく、なかでも、EDTPO、DEPPO、TETHP及びPDTMPからなる群より選ばれる少なくとも一種が特に好ましい。

洗浄用組成物中のキレート剤又はその塩の含有量は、下限が好ましくは0.001重量%以上、より好ましくは0.005重量%以上、最も好ましくは0.01重量%であり、上限が好ましくは20重量%以下、より好ましくは15重量%以下、最も好ましくは10重量%以下である。

アルカリ化合物は、アルカリ性の各種薬液を用いて行われる、研磨処理、エッチング処理、CMP処理等の後工程に於いて洗浄を行う際に、洗浄時の液性の変動を小さくするために使用され、その液性は、組成物の取り扱いを容易にするために、下限が好ましくはpH8以上、より好

ましくは9以上、最も好ましくは10以上であり、上限が好ましくはpH13以下、より好ましくは12以下、最も好ましくは11以下である。

即ち、アルカリ性の各種薬液を用いて行われる、研磨処理、エッチング処理、CMP処理等に次いで、表面に金属配線を有していてもよい半  
5 導体基板表面を洗浄する際に、同基板表面のpHが急激に変化すると表面に残留している研磨用組成物等がゲル化し、洗浄が困難となったり、  
パーティクルのゼータ電位を負側に調節できるため、研磨に使用した砥粒などのパーティクルをシリコンウエーハ表面に再吸着する現象を効果的に抑制するために用いられる。また、キレート剤の解離を促進させて  
10 不純物金属との錯形成反応を推進させるためにも用いられる。

このような目的で用いられるアルカリ化合物としては、例えばアルカリ金属水酸化物（例えば水酸化カリウム、水酸化ナトリウム、水酸化リチウム等）、アルカリ金属の炭酸塩（例えば炭酸水素カリウム、炭酸カリウム、炭酸水素ナトリウム、炭酸水素リチウム、炭酸水素リチウム等）、  
15 アンモニア水又はその塩（例えば炭酸水素アンモニウム、炭酸アンモニウム等）、ピペラジン（無水物でも六水和物でも可）又はその誘導体〔例えば、1-(2-アミノエチル)ピペラジン、N-メチルピペラジン等〕、  
グアニジン又はその塩（例えば炭酸グアニジン等）等が挙げられる。これらは単独で用いてもよく、二種以上を適宜組み合わせ用いてもよい。

20 これらの中でも、アルカリ性の、研磨処理剤、エッチング処理剤、CMP処理剤等に比較的好く使用されるアルカリ金属水酸化物が特に好ましい。即ち、洗浄の前工程で用いられる、アルカリ性の、研磨処理剤、エッチング処理剤、CMP処理剤等に汎用されているこれらを用いることにより、アルカリ成分の変動による不溶性微粒子等の発生の抑制、基板表面へのダメージの回避等を計ることができると共に、洗浄効果を増大させることが可能となる。



洗浄液中のアルカリ化合物の含有量は、その種類により変動するが、通常下限が0.1重量%以上、より好ましくは0.5重量%以上、最も好ましくは1重量%以上であり、上限は通常20重量%以下、より好ましくは18重量%以下、最も好ましくは16重量%以下の範囲から適宜  
5 選択される。より具体的には、例えば水酸化カリウム、水酸化ナトリウム、グアニジンを用いる場合には、下限が好ましくは0.1重量%以上、より好ましくは0.5重量%以上、更に好ましくは1重量%以上であり、上限が好ましくは6重量%以下、より好ましくは5重量%以下、更に好ましくは4重量%以下であり、ピペラジン・六水和物のときには、下限  
10 が好ましくは0.1重量%以上、より好ましくは2重量%以上、更に好ましくは5重量%以上であり、上限が好ましくは20重量%以下、より好ましくは18重量%以下、更に好ましくは16重量%以下である。

更に、本発明の洗浄液中には、pHを上記範囲に保つために、適当な  
15 緩衝剤を添加してもよく、このような緩衝剤としては、例えばホウ酸や生化学用緩衝剤として知られているグッドバッファー等が好ましく挙げられ、グッドバッファーとしては、例えばN、N-ビス(2-ヒドロキシエチル)グリシン(Bicine)、N-シクロヘキシル-3-アミノプロパンスルホン酸(CAPS)、N-シクロヘキシル-2-ヒドロキシ  
20 -3-アミノプロパンスルホン酸(CAPSO)、N-シクロヘキシル-2-アミノエタンスルホン酸(CHESS)が好ましく、更にN-シクロヘキシル-3-アミノプロパンスルホン酸(CAPS)、N-シクロヘキシル-2-アミノエタンスルホン酸(CHESS)等が好ましい。

これら緩衝剤は、上記した如き本発明に係るアルカリ化合物(例えば  
25 水酸化カリウム、水酸化ナトリウム等)と適宜混合して、pHが上記した如き範囲(pH8~13)となるように用いられる。

このような場合の本発明の洗浄液中の緩衝剤の濃度としては、下限が通常 0.01 重量%以上、好ましくは 0.05 重量%以上、より好ましくは 0.1 重量%以上であり、上限が通常 10 重量%以下、好ましくは 5 重量%以下、より好ましくは 2.0 重量%以下である。

5

純水は、キレート剤又はその塩とアルカリ化合物、要すれば緩衝剤の各成分を溶解させるために含有される。水は、他の成分の作用を阻害するのを防止するために不純物をできるだけ含有しないものが好ましい。具体的には、イオン交換樹脂にて不純物イオンを除去した後にフィルターを通して異物を除去した純水や超純水、又は蒸留水等が好ましい。

10

本発明の洗浄液は、上記した如き濃度で各構成成分を含有する溶液として供給される。この溶液をそのまま洗浄に使用してもよいが、洗浄コストと洗浄効果を勘案すると通常は適宜希釈して使用することが望ましい。この場合、希釈に使用する純水と本発明の洗浄液の体積比は好ましくは、洗浄液：純水＝1：1～100、より好ましくは、洗浄液：純水＝1：1～80、最も好ましくは洗浄液：純水＝1：1～50である。

15

本発明の洗浄液は、上記した如き本発明に係るキレート剤又はその塩とアルカリ化合物、要すれば緩衝剤の各成分を水に溶解させることにより調製される。

20

本発明に係るキレート剤又はその塩とアルカリ化合物、要すれば緩衝剤の各成分を水に溶解させる方法としては、最終的にこれら成分を含有する溶液を調製し得る方法であればよく特に限定されない。

25

具体的には、例えば(1)本発明に係るキレート剤又はその塩とアルカリ化合物、要すれば緩衝剤を直接水に添加し、攪拌、溶解する方法、(2)

本発明に係るキレート剤又はその塩とアルカリ化合物、要すれば緩衝剤をそれぞれ別途水に溶解した本発明に係るキレート剤又はその塩含有溶液とアルカリ化合物含有溶液、要すれば緩衝剤含有溶液とを混合する方法、或いは、要すれば、(3)本発明に係るキレート剤又はその塩及び緩衝剤を直接水に添加し、攪拌、溶解して得られた本発明に係るキレート剤又はその塩及び緩衝剤含有溶液と、水に別途溶解して得られた本発明に係るアルカリ化合物含有溶液とを混合する方法、(4)本発明に係るアルカリ化合物及び緩衝剤を直接水に添加し、攪拌、溶解して得られた本発明に係るアルカリ化合物及び緩衝剤含有溶液と、水に別途溶解して得られた本発明に係るキレート剤又はその塩含有溶液とを混合する方法、(5)本発明に係るキレート剤又はその塩及びアルカリ化合物を直接水に添加し、攪拌、溶解して得られた本発明に係るキレート剤又はその塩及びアルカリ化合物含有溶液と、水に別途溶解して得られた本発明に係る緩衝剤含有溶液とを混合する方法等が挙げられる。

15

このようにして調製した本発明の洗浄液は、使用前に濾過処理等を行うのが好ましい。

本発明の洗浄液を用いた洗浄方法としては、本発明の洗浄液が半導体基板表面と接触できる方法であればよく、ウエーハを洗浄液中に浸漬する方法（ディップ処理）や洗浄液をシャワー状に振りかけたり噴霧する方法（枚葉処理）等が挙げられる。また、本発明の洗浄液による洗浄とブラシスクラブやメガソニック等の物理的洗浄法を併用してもよい。

物理的洗浄を併用する場合のより具体的な手法としては、例えば基板表面に本発明の洗浄液を塗布して基板表面に当該洗浄液を存在させた状態とした後に物理的洗浄を行う方法、基板を本発明の洗浄液中に浸漬し

た後、当該洗浄液中から取り出して基板表面に当該洗浄液を存在させた状態とした後に物理的洗浄を行う方法、基板を本発明の洗浄液中に浸漬させたまま物理的洗浄を行う方法、基板表面に本発明の洗浄液を振りかけて基板表面に当該洗浄液を存在させた状態とした後に物理的洗浄を行う方法、或いは基板表面に本発明の洗浄液を振りかけながら物理的洗浄を行う方法等が挙げられる。

本発明の洗浄液により洗浄可能な、表面に金属配線を有していてもよい半導体基板としては、いわゆるシリコンウエーハ、LCD用及びPDP用ガラス基板、GaAs、GaPなどの化合物半導体基板、プリント配線基板等が挙げられる。

なかでも、本発明の洗浄液は、シリコンウエーハ、LCD用及びPDP用ガラス基板、GaAs、GaPなどの化合物半導体基板に有用であり、特にシリコンウエーハ、GaAs、GaPなどの化合物半導体に有用である。また、本発明の洗浄液は、このような基板のうち、表面に、例えば銅、銀、アルミニウム、タングステン・プラグ、クロム、金等の金属配線が施された基板、なかでも表面に銅又は銀配線が施された基板、特に表面に銅配線が施された基板に有用であり、銅配線が施された半導体基板に最も有用である。

20

本発明の洗浄液は、常温においても有効な洗浄効果を示すが、高温の方が洗浄効率が高いため、適度に加熱して使用してもよい。加温する場合は、通常30～80℃、好ましくは35～70℃、より好ましくは40～60℃で使用される。

尚、本発明の洗浄液は、上記構成成分の他に本発明の効果を阻害しない範囲で各種補助成分（例えば界面活性剤、防腐剤、有機溶媒など）が

含まれても一向に差し支えない。尚、本発明の洗浄液に過酸化水素を添加することは望ましくない。即ち、過酸化水素が含まれているものを用いて金属配線が施された半導体基板を洗浄すると当該金属配線表面が酸化され、抵抗の増大や腐蝕による断線等を引き起こす可能性が高くなるので、本発明の洗浄液の汎用性が阻害される。そのため、本発明の洗浄液には過酸化水素は添加しない方が望ましいのである。

また、本発明の洗浄液への界面活性剤の添加は、当該洗浄液の基板表面の親水性を改善させて金属不純物や砥粒成分の除去などの洗浄効果を相乗的に改善することができる。このような目的で用いられる界面活性剤としては、例えば、ポリオキシエチレンドデシルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンポリオキシプロピレンアルキルエーテル、ポリオキシエチレンアセチレニックグリコールエーテル、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム、パーフルオロアルキルスルホン酸カリウム、ラウリル硫酸ナトリウム等が挙げられ、その使用濃度としては、下限が通常0.01重量%以上、好ましくは0.05重量%以上、より好ましくは0.1重量%以上であり、上限が通常5.0重量%以下、好ましくは2.0重量%以下、より好ましくは1.0重量%以下である。

以上詳述した本実施形態によれば、次のような効果が発揮される。

洗浄用組成物に含有しているキレート剤又はその塩は、従来のEDTA等のキレート剤に比べて遷移金属等に由来する金属不純物と安定した錯イオンを形成しやすいために、金属不純物を洗浄除去する能力が高い。よって、表面に金属配線を有していてもよい半導体基板表面を洗浄するときにその表面に付着する金属不純物の量を低減することができる。

更に、金属不純物とキレート剤又はその塩が反応して生成する錯イオンはアニオン性を示すため、ゼータ電位で負電位を示す半導体基板表面

とは静電的に反発することになり、金属不純物や砥粒等が基板表面に再付着するのを抑制することができる。このため、Cu、Fe、Ni等の遷移金属やCa、Mg等のアルカリ土類金属に由来する不純物による半導体基板の汚染を抑制することができる。

- 5     また更に、本発明の洗浄液は、アルカリ性に調整されているため、アルカリ性の研磨用組成物、エッチング組成物、CMP用組成物と同一の液性に調整し得るため、pHショックによる砥粒成分のゲル化や基板表面荒れ等の問題点を最小限とすることができ、高い洗浄効果を得ることができる。

10

以下に、実施例及び比較例を挙げて本発明を更に詳細に説明するが、本発明はこれらにより何ら限定されるものではない。

- 尚、以下の実施例等において、シリコンウエーハ表面に吸着、残存している不純物金属濃度は、シリコンウエーハ表面の不純物金属を希HF  
15     溶液で回収し、黒鉛炉原子吸光分析法で求めた（以下、希HF回収－原子吸光法と略記する。）。また、調液する際や分析に使用した水は超純水を使用し、HFも超高純度試薬を用いた。

また、以下の実施例等で用いられている略号は、下記の通りである。

- EDTPO：エチレンジアミン四メチレンホスホン酸  
20     DEPPO：ジエチレントリアミン五エチレンホスホン酸  
TETHP：トリエチレンテトラミン六エチレンホスホン酸  
PDTMP：プロパンジアミン四エチレンホスホン酸  
EDA：エチレンジアミン  
DETA：ジエチレントリアミン  
25     EDTA：エチレンジアミン四酢酸  
DTPA：ジエチレントリアミン五酢酸

TMAH : 水酸化テトラメチルアンモニウム

CHES : N-シクロヘキシル-2-アミノエタンスルホン酸

CAPS : N-シクロヘキシル-3-アミノプロパンスルホン酸

#### 5 実施例 1.

水酸化カリウム水溶液に 15 重量%となるように粒径 100 nm 以下のコロイダルシリカと金属不純物として 100 ppb の Fe, Cu, Al, Ca の硝酸塩を添加してアルカリ性研磨用組成物を調製した。この汚染させた研磨用組成物で 6 インチ、P 型 (100) のシリコンウエー  
10 ハの表面を研磨した後、超純水で表面をリンスした。スピンドライヤーで乾燥させたのち、希 HF 回収-原子吸光法により当該シリコンウエーハ表面に吸着した不純物金属残存量を測定した。

その結果、Fe は  $5 \times 10^{13}$  atoms/cm<sup>2</sup>、Cu は  $2 \times 10^{13}$  atoms/cm<sup>2</sup>、Al は  $3 \times 10^{14}$  atoms/cm<sup>2</sup>、Ca は  $8 \times 10^{12}$   
15 atoms/cm<sup>2</sup> がシリコンウエーハの表面に吸着していることが判った。

表 1 に記載の本発明の洗浄液組成物 No. 1 ~ No. 9 に純水を加えて 10 倍 ~ 100 倍に希釈し、この溶液に上記のシリコンウエーハを 25℃ で 5 分間浸漬して洗浄した。その後、超純水でリンスし、スピンドライヤーで乾燥させた後、シリコンウエーハの表面に残存している不純  
20 物金属量を上記の方法で定量した。その結果を表 1 に示す。

#### 比較例 1.

実施例 1 で用いたものと同様にして調製した、Fe、Cu、Al 及び Ca で汚染させたシリコンウエーハを、表 1 の No. 10 ~ 14 に示す  
25 組成の処理剤に純水を加えて 10 倍 ~ 100 倍に希釈した溶液中及び No. 15 の純水中に 25℃ で 5 分間浸漬して洗浄した。その後実施例 1

と同様にして処理を行った。その結果を表 1 に合わせて示す。

表 1

	No.	キレート剤	濃度 (%)	アルカリ化合物	濃度 (%)	緩衝剤	pH	洗浄効果 (atms/cm <sup>2</sup> )			
								Fe	Cu	Al	Ca
実施例 1	1	EDTPO	1	KOH	4	—	13	$3 \times 10^{10}$	$8 \times 10^{10}$	$5 \times 10^{10}$	$6 \times 10^{10}$
	2	DEPPO	10	KOH	3	—	10	$6 \times 10^9$	$3 \times 10^{10}$	$7 \times 10^{10}$	$3 \times 10^{10}$
	3	TETHP	1	KOH	3	—	13	$2 \times 10^{10}$	$5 \times 10^{10}$	$8 \times 10^{10}$	$2 \times 10^{10}$
	4	PDTMP	3	KOH	0.2	CHES	9	$4 \times 10^9$	$9 \times 10^9$	$2 \times 10^{10}$	$9 \times 10^9$
	5	EDTPO	5	KOH	1	—	10	$8 \times 10^{10}$	$4 \times 10^{10}$	$7 \times 10^{10}$	$3 \times 10^{10}$
	6	EDTPO	5	NaOH	3	ホウ酸	10	$3 \times 10^{10}$	$7 \times 10^{10}$	$4 \times 10^{10}$	$6 \times 10^{10}$
比較例 1	7	EDA	1	KOH	4	—	13	$4 \times 10^{13}$	$2 \times 10^{13}$	$5 \times 10^{13}$	$9 \times 10^{10}$
	8	EDA	1	TMAH	0.2	CHES	9	$8 \times 10^{13}$	$1 \times 10^{13}$	$3 \times 10^{13}$	$2 \times 10^{11}$
	9	DETA	3	—	—	—	10	$6 \times 10^{12}$	$1 \times 10^{13}$	$2 \times 10^{14}$	$3 \times 10^{11}$
	10	—	—	TMAH	0.4	CHES	9	$8 \times 10^{12}$	$3 \times 10^{13}$	$3 \times 10^{14}$	$8 \times 10^{10}$
	11	—	—	KOH	1	—	13	$3 \times 10^{13}$	$2 \times 10^{13}$	$1 \times 10^{14}$	$4 \times 10^{11}$
	12	—	—	—	—	—	7	$5 \times 10^{13}$	$2 \times 10^{13}$	$3 \times 10^{14}$	$8 \times 10^{12}$

表 1 の結果から明らかなように、本発明の洗浄液を用いて洗浄処理することで、シリコンウエーハ表面に残存した不純物金属量を大きく低減できることが判る。

## 実施例 2.

実施例 1 で用いたものと同様にして調製した、Fe、Cu、Al 及び Ca で汚染させたシリコンウエーハをポリビニルアルコール製のブラシを用いてブラシスクラブ洗浄を行う際に、表 2 の No. 16 ~ 22 の各組成からなる本発明の洗浄液を純水を加えて 10 倍 ~ 100 倍に希釈したものを噴霧した。処理温度は 25℃、洗浄時間 1 分間とした。洗浄後、シリコンウエーハを超純水でリンスし、スピンドライヤーで乾燥させた後、シリコンウエーハの表面に残存している不純物金属量を実施例 1 と同様な方法で測定した。その結果を表 2 に示す。



比較例 2.

実施例 1 で用いたものと同様にして調製した、Fe、Cu、Al 及び Ca で汚染させたシリコンウエーハをポリビニルアルコール製のブラシを用いてブラシスクラブ洗浄を行う際に、表 2 の No. 23 ~ No. 25 に示す組成の洗浄液に純水を加えて 10 倍 ~ 100 倍に希釈した溶液及び超純水 (No. 26) を噴霧して、実施例 2 と同様に処理したのち、シリコンウエーハの表面に残存している不純物金属量を実施例 1 と同様な方法で測定した。その結果を表 2 に合わせて示す。

表 2

	No.	キレート剤	濃度 (%)	アルカリ化合物	濃度 (%)	緩衝剤	pH	洗浄効果 (atms/cm <sup>2</sup> )			
								Fe	Cu	Al	Ca
実施例 2	13	EDTPO	0.5	KOH	2	—	13	$3 \times 10^9$	$8 \times 10^9$	$5 \times 10^9$	$6 \times 10^9$
	14	DEPPO	1	KOH	3	—	13	$1 \times 10^{10}$	$9 \times 10^9$	$3 \times 10^9$	$2 \times 10^{10}$
	15	EDTPO	1	KOH	0.1	CHES	9	$1 \times 10^9$	$3 \times 10^9$	$8 \times 10^9$	$6 \times 10^9$
	16	TETHP	2	NaOH	5	—	13	$4 \times 10^{10}$	$1 \times 10^{10}$	$6 \times 10^{10}$	$3 \times 10^{10}$
比較例 2	17	EDA	1	KOH	1	—	12	$2 \times 10^{13}$	$8 \times 10^{12}$	$4 \times 10^{13}$	$7 \times 10^{10}$
	18	DETA	1	TMAH	0.1	CHES	9	$8 \times 10^{13}$	$3 \times 10^{13}$	$7 \times 10^{12}$	$9 \times 10^{10}$
	19	—	—	KOH	1	—	13	$8 \times 10^{13}$	$3 \times 10^{13}$	$7 \times 10^{12}$	$9 \times 10^{10}$
	20	—	—	—	—	—	7	$4 \times 10^{12}$	$8 \times 10^{12}$	$5 \times 10^{13}$	$3 \times 10^{11}$

表 2 から明らかなように、本発明の処理剤を用いて物理的洗浄を行った場合も不純物金属の残存量が顕著に減少することが判る。

実施例 3.

次世代の半導体には Cu 配線が使用される。この時、洗浄に使用する処理剤による Cu 配線のダメージを Cu の溶解量から検討するため、表 3 に記載した本発明の洗浄液組成物 No. 27 ~ No. 32 に純水を加えて 10 倍 ~ 100 倍に希釈した。この溶液に、Cu メッキ膜を 25℃ で 30 分間浸漬し、溶解した Cu イオン量を ICP-AES 法で測定した。その際の Cu 溶解量を表 3 に示す。尚、この量は、Cu 配線へのダ

メージの大きさに対応する。

### 比較例 3.

本発明のキレート剤を EDTA 及び DTPA に置き換えて表 3 の No. 33 ~ No. 35 に示す洗浄液組成物を調製し、これを純水で 10 倍 ~ 100 倍に希釈して調製した溶液中に上記と同様に Cu メッキ膜を 25℃ で 30 分間浸漬し、腐食溶解した Cu イオン量を ICP-AES 法で測定した。その結果を表 3 に併せて示す。

表 3

	No.	キレート剤	濃度 (%)	アルカリ化合物	濃度 (%)	緩衝剤	pH	Cu の溶解量 (ppm)
実施例 3	21	EDTPO	0.5	KOH	0.3	—	11	0.8
	22	DEPPO	1	KOH	3	—	13	0.8
	23	DEPPO	2	KOH	0.1	CHES	9	1.2
	24	TETHP	2	NaOH	5	—	13	1.5
比較例 3	25	EDTA	1	KOH	0.3	CHES	10	5.3
	26	EDTA	2	TMAH	1	—	13	5.8
	27	DTPA	2	TMAH	1	—	13	4.1

表 3 から明らかなように、本発明の処理剤は、従来のキレート剤である EDTA や DTPA を用いた処理剤に比較して Cu の溶解量が僅かであり、Cu 配線へのダメージが少ないことが判った。

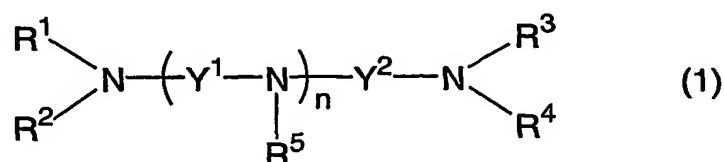
### 産業上の利用の可能性

本発明洗浄液及び洗浄方法は、以上のように構成されているため、アルカリ性の研磨剤やアルカリ性エッチング液を用いる工程の後に用いても、基板表面上のパーティクルがゲル化して除去し難くなったり、半導体基板表面に面荒れが発生し易くなる等の問題を生じさせることなく、半導体基板表面上の微細粒子（パーティクル）や各種金属由来の不純物を効率よく除去し得るという効果を奏する。

## 請 求 の 範 囲

1. 下記一般式(1)で示されるキレート剤又はその塩、アルカリ化合物及び純水の各成分を含有し且つpHが8～13である、金属配線が施されている半導体基板用洗浄液。

5       【化1】



(式中の $Y^1$ 及び $Y^2$ は低級アルキレン基を示し、 $n$ は0～4の整数を示し、 $R^1 \sim R^4$ と $n$ 個の $R^5$ の内少なくとも4個はホスホン酸基を有するアルキル基を示すとともに残りはアルキル基を示す。)

10   2. 一般式(1)で示されるキレート剤に於ける $Y^1$ 及び $Y^2$ が炭素数1～4のアルキレン基であり、 $R^1 \sim R^4$ と $n$ 個の $R^5$ に係るホスホン酸基を有していてもよいアルキル基のアルキル基が炭素数1～4のアルキル基である、請求項1記載の洗浄液。

3. キレート剤又はその塩が、エチレンジアミン四エチレンホスホン酸、  
15   エチレンジアミン四エチレンホスホン酸アンモニウム、エチレンジアミン四エチレンホスホン酸カリウム、エチレンジアミン四エチレンホスホン酸ナトリウム、エチレンジアミン四エチレンホスホン酸リチウム、エチレンジアミン四メチレンホスホン酸、エチレンジアミン四メチレンホスホン酸アンモニウム、エチレンジアミン四メチレンホスホン酸カリウム、  
20   エチレンジアミン四メチレンホスホン酸ナトリウム、エチレンジアミン四メチレンホスホン酸リチウム、ジエチレントリアミン五エチレンホスホン酸、ジエチレントリアミン五メチレンホスホン酸、ジエチレントリアミン五メチレンホスホン酸アンモニウム、ジエチレントリアミン五メチレンホスホン酸カリウム、ジエチレントリアミン五メチレンホス

- ホン酸ナトリウム、ジエチレントリアミン五メチレンホスホン酸リチウム、トリエチレンテトラミン六エチレンホスホン酸、トリエチレンテトラミン六メチレンホスホン酸、トリエチレンテトラミン六メチレンホスホン酸アンモニウム、トリエチレンテトラミン六メチレンホスホン酸カリウム、トリエチレンテトラミン六メチレンホスホン酸ナトリウム、トリエチレンテトラミン六メチレンホスホン酸リチウム、プロパンジアミン四エチレンホスホン酸、プロパンジアミン四メチレンホスホン酸、プロパンジアミン四メチレンホスホン酸アンモニウム、プロパンジアミン四メチレンホスホン酸カリウム、プロパンジアミン四メチレンホスホン酸ナトリウム及びプロパンジアミン四メチレンホスホン酸リチウムからなる群より選ばれる少なくとも1種類である請求項1に記載の洗浄液。
4. アルカリ化合物が、アルカリ金属水酸化物、アルカリ金属の炭酸塩、アンモニア水又はその塩、ピペラジン又はその誘導体、グアニジン又はその塩からなる群より選ばれる少なくとも1種類である請求項1に記載の洗浄液。
5. 更に、緩衝剤を含有している請求項1に記載の洗浄液。
6. 緩衝剤が、ホウ酸及びグッドバッファー系から得られられるものである請求項5に記載の洗浄液。
7. 請求項1に記載の洗浄液を用い、金属配線が施されていてもよい半導体基板を洗浄することを特徴とする当該半導体基板の洗浄方法。

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No.

PCT/JP03/14183

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER  
Int.Cl<sup>7</sup> H01L21/304, C11D7/36

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl<sup>7</sup> H01L21/304, C11D7/36

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1926-1996	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2004
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2004	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2004

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 01/97268 A1 (KAO CORP.), 20 December, 2001 (20.12.01), Full text & JP 2002-069495 A & EP 1310989 A1	1-7
X	JP 2002-299300 A (Kaijo Corp.), 11 October, 2002 (11.10.02), Full text (Family: none)	1-7
X	JP 2002-50607 A (Kaijo Corp.), 15 February, 2002 (15.02.02), Full text (Family: none)	1-7

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier document but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "&" document member of the same patent family
---	--

Date of the actual completion of the international search  
02 February, 2004 (02.02.04)

Date of mailing of the international search report  
17 February, 2004 (17.02.04)

Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No.

PCT/JP03/14183

## C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	JP 2002-50604 A (Samsung Electronics Co., Ltd.), 15 February, 2002 (15.02.02), Full text Full text (Family: none)	1-4, 7 5, 6
X Y	JP 2001-308052 A (Mitsubishi Gas Chemical Co., Inc.), 02 November, 2001 (02.11.01), Full text Full text (Family: none)	1-4, 7 5, 6
X Y	JP 2001-345303 A (Mitsubishi Chemical Corp.), 14 December, 2001 (14.12.01), Full text Full text (Family: none)	1-4, 7 5, 6

## A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl<sup>7</sup> H01L 21/304, C11D 7/36

## B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl<sup>7</sup> H01L 21/304, C11D 7/36

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1926-1996年

日本国公開実用新案公報 1971-2004年

日本国登録実用新案公報 1994-2004年

日本国実用新案登録公報 1996-2004年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

## C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	WO 01/97268 A1 (KAO CORPORATION), 2001. 12. 20 全文 & JP 2002-069495 A & EP 1310989 A1	1-7
X	JP 2002-299300 A (株式会社カイジョー) 2002. 10. 11 全文 (ファミリーなし)	1-7

☒ C欄の続きにも文献が列举されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

## \* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」口頭による開示、使用、展示等に関する文献

「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&amp;」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

02. 02. 04

国際調査報告の発送日

17. 2. 2004

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

金丸 治之

3K

9535

電話番号 03-3581-1101 内線 3332

C (続き). 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	J P 2002-50607 A (株式会社カイジョー) 2002.02.15 全文 (ファミリーなし)	1-7
X Y	J P 2002-50604 A (三星電子株式会社) 2002.02.15 全文 全文 (ファミリーなし)	1-4、7 5、6
X Y	J P 2001-308052 A (三菱瓦斯化学株式会社) 2001.11.02 全文 全文 (ファミリーなし)	1-4、7 5、6
X Y	J P 2001-345303 A (三菱化学株式会社) 2001.12.14 全文 全文 (ファミリーなし)	1-4、7 5、6